

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : D06N 3/04, A43B 23/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/13418 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Mai 1995 (18.05.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03721 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. November 1994 (10.11.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 38 374.2 10. November 1993 (10.11.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KOHLHAMMER, Klaus [DE/DE]; Tannenweg 6, D-84533 Marktl (DE). KOEGLER, Gerhard [DE/DE]; Greinstrasse 5a, D-84508 Hirten (DE). SCHWEMMER, Monika [DE/DE]; Kieferinger Strasse 1, D-84579 Unterneukirchen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: WACKER-CHEMIE GMBH; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, CZ, HU, JP, KR, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: USE OF AQUEOUS DISPERSIONS OF TWO-PHASE EMULSION-GRAFT COPOLYMERS AS BINDERS FOR STIFFENING AGENTS IN THE TEXTILE AND LEATHER INDUSTRIES (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WÄSSRIGEN DISPERSIONEN ZWEIFHASIGER EMULSIONS-PFROPFCOPOLYMERISATE ALS BINDEMittel FÜR VERSTEIFUNGSMATERIALIEN IN DER TEXTIL- UND LEDERINDUSTRIE (57) Abstract The subject matter of the present invention is the use of aqueous dispersions of two-phase emulsion-graft copolymers as heat- and solvent-activated binders for stiffening agents in the textile and leather industries. The graft copolymer consists of two phases, the respective glass transition temperatures $T_g$ of which differ by at least 30 °C, the glass transition temperatures $T_g$ of one of the phases being over 50 °C. (57) Zusammenfassung Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wässrigen Dispersionen zweiphasiger Emulsions-Pfropfcopolymerisate als Wärme- und Lösungsmittel-aktivierbare Bindemittel für Versteifungsmaterialien in der Textil- und Lederindustrie, wobei das Pfropfcopolymerisat aus zwei Phasen besteht, deren Glasübergangstemperaturen $T_g$ sich um mindestens 30 °C unterscheiden und wobei die Glasübergangstemperatur $T_g$ der einen Phase über 50 °C liegt.			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Letland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

- 1 -

Verwendung von wäßrigen Dispersionen zweiphasiger Emulsions-Pfropfcopolymerisate als Bindemittel für Versteifungsmaterialien in der Textil- und Lederindustrie

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Dispersionen zweiphasiger Emulsions-Pfropfcopolymerisate als Wärme- und Lösungsmittel-aktivierbare Bindemittel für Versteifungsmaterialien in der Textil- und Lederindustrie, insbesondere die Verwendung als Bindemittel in Schuhkappen.

In der Textil- und Lederindustrie werden zur Stabilisierung der entsprechenden Endprodukte sehr häufig Versteifungsunterlagen eingearbeitet. Sie dienen zur Formgebung und zur Formerhaltung. Beispiele dafür sind Hüte und Schuhe. Bei letzteren interessieren vor allem die Schuhoberteile, insbesondere in den Bereichen der Schuhspitzen und der Fersen. In diesem Industriezweig werden Versteifungsunterlagen häufig auch als "Kappenstoffe" oder "Schuhkappen" bezeichnet.

In der Literatur sind sehr viele Möglichkeiten zur Fabrikation und Einarbeitung entsprechender Schuhkappen beschrieben. Zur Anwendung gelangen häufig Faserunterlagen mit einem thermoplastischen Kunststoff als Bindemittel, wobei dieses Polymere letztendlich für die Formerhaltung maßgebend ist. Die zunächst flächigen Werkstoffe, das heißt die mit dem Bindemittel beschichteten oder getränkten Fasermaterialien, werden mit dem Ledermaterial verklebt und anschließend mittels Wärmebehandlung in ihre endgültige Form gebracht. Ide-

-2-

alerweise erfolgt dieser Arbeitsgang in einem Schritt. Nach dem Stand der Technik werden deshalb Schuhkappen durch Wärmeeinwirkung mit dem Ledermaterial verklebt und gleichzeitig in ihre endgültige Form gebracht, die sie nach dem Abkühlen beibehalten sollen. Zum Zwecke der thermoaktivierten Verklebung werden deshalb die Schuhkappen vor deren Formgebung häufig mit Schmelzklebstoffen beaufschlagt, die beispielsweise mit Mikrowellen aktiviert werden können (DE-A 2224967 = US-A 4069602).

Oft wird auch auf den Einsatz von Schmelzklebern verzichtet, indem man einen thermoplastischen Kunststoff als Faserbindemittel verwendet, der durch gleichzeitige Anwendung von Wärme und Druck in der Lage ist, die Schuhkappen mit dem Leder zu verkleben: In der DE-A 4103389 (Derwent-Abstract AN 92-269897) ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidhaltigen Schuhkappen beschrieben, bei dem eine heiße Polymerschmelze auf einen textilen Träger aufgebracht wird und dieser vor dem Erkalten mit dem Leder verklebt wird. In der EP-B 0102414 (US-A 4350732) werden ebenfalls Schuhkappen genannt, die ohne weitere Klebemittel, nur durch Thermo- oder Lösemittelaktivierung mit dem Schuhmaterial verklebt werden können. Nachteilig bei diesen Kappen ist deren aufwendiger und teurer mehrschichtiger Aufbau.

Weitere Herstellungsverfahren für Schuhkappen sind in der DE-C 3404701 (GB-A 2154859) und der DE-C 3447920 (GB-A 2154899) beansprucht. Dort werden pulverförmige Polymere auf die Faserstoffe aufgesintert und entsprechend weiterverarbeitet.

Wünschenswert sind jedoch einfache Verfahren, bei denen Vliese und ähnliche Fasermaterialien, beispielsweise Papier, Gewebe und Gewirke, mit Hilfe wäßriger Kunststoffdispersionen gebunden werden und auf diese Weise Versteifungsmateria-

lien für die Textil- und Lederindustrie zugänglich werden. Bei solchen Verfahren, wie sie beispielsweise aus der DE-A 1485579 (Derwent-Abstract AN 68-22047) zur Herstellung von Schuhkappen mittels wäßriger Polymerdispersionen bekannt sind, werden die Faserstoffe in die Polymerdispersion getaucht, getrocknet und die beschichteten Faserstoffe vor der Verklebung mit dem Substrat, beispielsweise Schuhoberleder, durch Eintauchen in Lösungsmittel angelöst. Zur Verbesserung der Klebbarkeit wird in der DE-A 1485579 gelehrt, die Kunststoffdispersion im Gemisch mit einem leicht anlösbarem Polymerpulver einzusetzen. Nachteilig ist, daß das in dieser Publikation genannte System zweikomponentig ist und vor Applikation extra angerührt werden muß.

Es bestand daher die Aufgabe ein Bindemittel für Versteifungsmaterialien auf der Basis von wäßrigen Kunststoffdispersionen zur Verfügung zu stellen, wobei die damit beschichteten oder getränkten textilen Trägermaterialien nicht nur nach Anlösen mit Lösungsmittel sondern auch nach Wärmebehandlung mit einem Substrat verklebbar sein sollten. Weiter sollten die Versteifungsmaterialien dem Endprodukt eine bleibende Form, harten Griff und eine gute Randnahtfestigkeit verleihen. Zur Schonung des Obermaterials sollte der Binder bei möglichst niedriger Temperatur siegelbar (wärmeaktivierbar) sein; das heißt die Siegeltemperatur sollte bei 80 °C liegen. Gleichzeitig sollte das Bindemittel aber eine möglichst hohe Blocktemperatur aufweisen; das heißt bis etwa 40°C blockfest sein.

Überraschenderweise konnte dieses an sich widersprüchliche Anforderungsprofil - hohe Blocktemperatur bei gleichzeitig niedriger Siegeltemperatur - durch die Verwendung eines in wäßriger Dispersion vorliegenden zweiphasigen Pfropfcopolymerisats erhalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wäßrigen Dispersionen zweiphasiger Emulsions-Pfropfcopolymerisate als Wärme- und Lösungsmittel-aktivierbare Bindemittel für Versteifungsmaterialien in der Textil- und Lederindustrie, wobei das Pfropfcopolymerisat aus zwei Phasen besteht, deren Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sich um mindestens 30°C unterscheiden und wobei die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der einen Phase über 50°C liegt.

Die Phase mit niederer  $T_g$  enthält ein oder mehrere Homo- oder Copolymerisate erhältlich durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Acrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, der Vinyl-ester von gesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 2 bis 10 C-Atomen und der Olefine. Die Phase mit hoher  $T_g$  enthält ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Methacrylsäureester von Alkoholen mit 1 bis 10 C-Atomen, der Vinylaromaten, der Fumarsäure- oder Maleinsäureester und der Vinylhalogenide.

Bevorzugt verwendet werden wäßrige Polymerdispersionen mit einem Festgehalt von 30 bis 65 Gew%, wobei das Pfropfcopolymerisat zusammengesetzt ist aus einem weichen Kern mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von -10 bis +50°C und einer harten Schale mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $\geq 60^\circ\text{C}$  und die Differenz der  $T_g$ -Werte mindestens 30°C beträgt. Für die Polymerisation des Kerns bevorzugte Monomere sind aus der Gruppe Acrylsäureester Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; aus der Gruppe der Vinylester Vinylacetat, Vinylpropionat, Isopropenylacetat, Vinyl Laurat, die Versäure<sup>R</sup>-Vinylester VeoVa<sup>9R</sup> und VeoVa<sup>10</sup>; aus der Gruppe der Olefine Ethylen, Propylen und 1,3-Butadien. Bevorzugte Monomereinheiten für die harte Schale sind Methylmethacrylat, Styrol, Diisopropylfumarat und/oder Vinylchlorid.



Besonders bevorzugt sind wäßrige Polymerdispersionen mit einem Festgehalt von 45 bis 65 Gew%, wobei das Pfropfcopolymerisat eine Weichphase mit einer  $T_g$  von +10 bis +45°C und eine Hartphase mit einer  $T_g$  von  $\geq 70^\circ\text{C}$  enthält und die Differenz der  $T_g$ -Werte von Weichphase und Hartphase mindestens 30°C beträgt. Besonders bevorzugte Weichphasen enthalten Vinylacetathomopolymerisate, Copolymerisate von Vinylacetat, enthaltend VeoVal<sup>10</sup> und/oder Vinyl Laurat, Vinylacetat/Ethylen-Copolymerisate mit einem Vinylacetat-Gehalt von 60 bis 90 Gew% sowie n-Butylacrylatpolymerisate. In der besonders bevorzugten Ausführungsform sind Styrol, Vinylchlorid und/oder Methylmethacrylat auf die Weichphase aufgepfropft.

Gegebenenfalls kann die Weichphase bzw. die Hartphase der genannten Emulsions-Pfropfcopolymerisate noch bis zu 10 Gew%, bezogen auf das Copolymerisat, ethylenisch ungesättigte, funktionelle Comonomere enthalten. Beispiele hierfür sind Mono- oder Dicarbonsäuren wie Methacrylsäure, Acrylsäure oder Fumarsäure und deren Amide, hydroxyfunktionelle Monomere wie Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat oder N-Methylolacrylamid, sulfonatfunktionelle Monomere wie Vinylsulfonat oder 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonat und mehrfach ungesättigte Monomere wie Divinyladipat.

Die genannten Kern-Schale-Emulsionscopolymerisate lassen sich prinzipiell in beliebigen Mengenverhältnissen herstellen, das heißt die Gewichtsanteile zwischen harter und weicher Phase können zwischen 1 : 99 bis 99 : 1 betragen. Bevorzugt werden Emulsionspfropfcopolymerisate mit einem Weich/Hart-Verhältnis von 95 : 5 bis 50 : 50.

Die wäßrigen Dispersionen der genannten zweiphasigen Emul-

- 6 -

sions-Pfropfcopolymerisate können allein oder als Mischung von zwei oder mehreren wäßrigen Dispersionen von zweiphasigen Emulsions-Pfropfcopolymerisaten unterschiedlicher Zusammensetzung als Bindemittel verwendet werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen von zweiphasigen Pfropfcopolymerisaten erfolgt nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation im offenen Reaktionsgefäß oder unter Druck in zwei Stufen. In der ersten Stufe wird die Pfropfgrundlage, der weiche Kern, hergestellt. Dabei kann im Batch- und/oder im Zulaufverfahren gearbeitet werden. Nach dem Auspolymerisieren, der Restmonomergehalt sollte unter 1.0 % liegen, wird in einer zweiten Polymerisationsstufe die harte Hülle aufpolymerisiert. Auch bei dieser zweiten Stufe kann prinzipiell im Batch- und/oder Zulaufverfahren gearbeitet werden. Vorzugsweise wird nach dem Zulaufverfahren gearbeitet, wobei die Monomeren und/oder andere Bestandteile des Reaktionsgemisches zumindest teilweise dosiert werden. Insbesondere bei der zweiten Reaktionsstufe, dem Aufpfropfen der Polymerhülle, ist die Dosiervariante bevorzugt.

Beide Reaktionsstufen können wahlweise im Eintopf- oder im Zweitopfverfahren durchgeführt werden. Bei ersterem wird in einem Reaktionsgefäß zuerst der weiche Polymerkern erzeugt und im Anschluß daran werden die Monomeren zur Erzeugung der harten Hülle zudosiert und aufpolymerisiert. Im Zweitopfverfahren wird das Emulsionspolymerisat der ersten Stufe explizit isoliert und in einem zweiten Reaktionsgefäß als Saatlater zum Aufpfropfen der harten Schale vorgelegt. Erfolgt die Polymerisation zur ersten Stufe unter Druck, beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisaten, so wird die Zweitopfvariante bevorzugt. Dazu wird das Polymerisat der ersten Stufe aus dem Druckautoklaven

entnommen, in einem anderen Reaktionsgefäß vorgelegt und anschließend in der zweiten Reaktionsstufe die Pfropfmonomerphase aufgepfropft.

Die Emulsionspolymerisation zur ersten Stufe wird durch Radikalbildner in einem Temperaturbereich von 0 bis 90°C mittels wasserlöslicher Radikalbildner initiiert, die vorzugsweise in Mengen von 0.01 bis 3.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Ammonium- und Kaliumpersulfat, -peroxodisulfat; Wasserstoffperoxid; Azoverbindungen, wie Azobisisobutyronitril oder Azobiscyanovaleriansäure. Bei der thermischen Initiierung erfolgt die Polymerisation vorzugsweise zwischen 70 und 90°C. Die Radikalbildung kann bei niedrigeren Temperaturen, vorzugsweise von 30 bis 55°C, mit Hilfe von reduzierenden Agenzien wie Alkaliformaldehydsulfoxylaten, Alkalisulfiten, -bisulfiten und -thiosulfaten und Ascorbinsäure beschleunigt werden.

Als Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten anionischen und nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 1 bis 6 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, an Emulgator eingesetzt. Geeignet sind beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- und Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 40 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen. Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise Alkylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit 8 bis 40 Ethylenoxideinheiten.

Der für die Polymerisation gewünschte pH-Bereich, der im allgemeinen zwischen 2.5 und 10, vorzugsweise 3 und 8, liegt, kann in bekannter Weise durch Säuren, Basen oder übliche Puffersalze, wie Alkaliphosphate oder Alkalicarbonate, eingestellt werden. Zur Molekulargewichtseinstellung können bei der Polymerisation die üblicherweise verwendeten Regler, zum Beispiel Mercaptane, Aldehyde und Chlorkohlenwasserstoffe zugesetzt werden.

In einer bevorzugten Verfahrensweise zur Herstellung eines Latex, der als besonders bevorzugt genannten Ethylen und Vinylacetat enthaltenden Copolymerisate, wird ein Ethylendruck von 10 bis 90 bar abs. zu Beginn der Polymerisation eingestellt und durch Nachdrücken konstant gehalten.

Das Aufpfropfen der Hartphase erfolgt ebenfalls nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren. Die Pfropfung erfolgt in Abhängigkeit vom gewählten Initiatorsystem vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 30 und 90°C. Beispiele für Radikalarstarter, die zur Initiierung der Pfropfreaktion geeignet sind, sind die bereits vorher genannten wasserlöslichen Radikalbildner und Redoxinitiatorsysteme, in den vorher genannten Mengen.

Gegebenenfalls können zur Pfropfung noch bis 5.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pfropfcopolymerisats, der genannten nichtionischen oder anionischen Emulgatoren zugegeben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird nach Beendigung der Pfropfmonomerzugabe solange Reduktionsmittel nachdosiert, bis der Restmonomergehalt unter 1 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Latex, beträgt. Bevorzugt ist auch die Pfropfung in Gegenwart eines mit Wasserstoffperoxid vorbehandelten Latex gemäß der in der DE-A 4240744 beschriebenen Verfahrensweise.

Die genannten wäßrigen Dispersionen zweiphasiger Pfropfcopolymerisate werden erfindungsgemäß zur Versteifung von gewebten oder nicht gewebten, flächigen, textilen Gebilden wie Vliese, gewebe- oder gelegeverstärkte Vliesstoffe, Gewebe, Gewirre oder Gewirke aus üblichen natürlichen oder synthetischen Fasern wie Polyester, Polyamide, Wolle, Baumwolle, Cellulose, Viscose, Polypropylen verwendet. Bei der Anwendung werden sie in üblicher Weise durch Tauchen, Pflatschen oder Streichen auf das zu versteifende Material aufgetragen.

Zu den wäßrigen Dispersionen der zweiphasigen Emulsions-Pfropfcopolymerisate können gegebenenfalls noch die für diese Anwendung üblichen Zusatzstoffen wie Füllstoffe, Pigmente, Flammenschutzmittel, Schaumbildungsmittel, Schauminhibitoren, Netzmittel in den gebräuchlichen Mengen zugegeben werden. Im allgemeinen werden die Dispersionen in einer Menge von 50 bis 500 g/m<sup>2</sup>, bezogen auf trockenen Binder, auf die zu versteifenden textilen Gebilde aufgetragen. Gegebenenfalls nach Abtrennen von überschüssigem Bindemittel, beispielsweise durch Abquetschen, werden die gebundenen Gebilde im allgemeinen bei Temperaturen von 80°C bis 200°C getrocknet.

Mit dieser Vorgehensweise erhält man ein formstabiles, flexibles, nicht sprödes Versteifungsmaterial von hartem Griff, welches sich infolge von Wärmeeinwirkung verformen läßt und klebrige Eigenschaften entwickelt. Dieses Versteifungsmaterial läßt sich unter Einwirkung von Wärme und Druck, vorzugsweise bereits bei einer Temperatur von 60 bis 100°C mit anderen weichen, lappigen Materialien wie Stoff oder Leder verformen und verkleben. Dem Endprodukt, beispielsweise Schuhe oder Hüte, wird nach Verklebung mit dem Versteifungsmaterial die gewünschte Formstabilität verliehen.

Neben der bevorzugten wärmeaktivierten Verklebung des Versteifungsmaterials mit dem jeweiligen Substrat, können die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden zweiphasigen Pfropfcopolymerisaten ausgerüsteten Versteifungsmaterialien auch nach Anlösen mit einem Lösungsmittel mit dem jeweiligen Substrat verklebt werden. Dazu werden die Versteifungsmaterialien für kurze Zeit, üblicherweise bis 10 Sekunden, in ein Lösungsmittelbad getaucht und nach einer offenen Zeit von 0.5 bis 5 Minuten unter Anwendung von Druck mit dem zu versteifenden Material, gegebenenfalls unter Verformung, verklebt. Geeignete Lösungsmittel sind organische Lösungsmittel wie das in den Beispielen verwendete Dichlormethan oder Formaldehyddimethylacetal.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittel ermöglichen die Herstellung von Versteifungsmaterialien, welche ohne die üblichen, dem Stand der Technik entsprechenden, reaktiven Schmelzkleber mit Ledermaterialien verklebbar sind. Sie sind daher besonders geeignet für die Herstellung von Versteifungsmaterialien, welche als Schuhkappen bei der Herstellung von Schuhen eingesetzt werden.

Besonders vorteilhaft wirkt sich bei der erfindungsgemäßen Verwendung der zweiphasige Aufbau des Bindemittels aus: Aufgrund des zweiphasigen Aufbaus ist der Binder sowohl mit Wärme als auch mit Lösungsmittel aktivierbar. Die Dispersion verfilmt bei niedrigerer Temperatur und ist bei relativ niedriger Temperatur siegelbar, ohne daß bei den damit beschichteten Versteifungsmaterialien bei Raumtemperatur ein Blockeffekt auftritt. Das dispergierte Polymer fungiert sowohl als Bindemittel für das Versteifungsmaterial als auch als Klebemittel zur Verklebung mit dem zu versteifenden Substrat.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

Herstellung einer wäßrigen Polyvinylacetat-Dispersion als Pfropfgrundlage (Weichphase):

Zunächst wurden 4 Dosierlösungen vorbereitet:

1. Initiatorlösung I:

0.32 Gew.Teile Kaliumpersulfat wurden in 18.0 Gew.Teilen Wasser gelöst.

2. Initiatorlösung II:

0.136 Gew.Teile Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure (Brüggolit) wurden in 10 Gew.Teilen Wasser gelöst.

3. Monomer:

95 Gew.Teile Vinylacetat wurden bereitgestellt.

4. Emulgatoren:

0.35 Gew.Teile Vinylsulfonat, 1.7 Gew.Teile eines Polyglycolethers des Isotridecylalkohols mit 15 Ethylenoxid-Einheiten und 0.6 Gew.Teile eines Di-Natrium-(ethoxyalkyl)-sulfosuccinats wurden in 10 Gew.Teilen Wasser emulgiert.

In einem Rührkessel mit Rückflußkühler und Innenthermometer wurden 0.4 Gew.Teile Na-Acetat, 0.001 Gew.Teile Eisen(II)-ammoniumsulfat, 0.5 Gew.Teile eines Polyglycolethers des Isotridecylalkohols mit 15 Ethylenoxid-Einheiten, 0.2 Gew.Teile eines Di-Natrium-(ethoxyalkyl)-sulfosuccinats, 0.08 Gew.Teile Kaliumpersulfat und 5.0 Gew.Teile Vinylacetat in 47.9 Gew.Teilen Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 40°C erwärmt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden beide Initiatorlösungen zeitgleich gestartet, wobei die Dosierraten entsprechend einer Dosierzeit von etwa 6 Stunden ausgelegt waren. Sofort nach dem Abklingen der ersten exothermen Reaktion (Saatlatexbildung) wurde die Monomer- und Emulgatordosierung innerhalb von 4 Stunden einge-

fahren. Nach Dosierende der Monomer- und Emulgatorlösung wurde die Polymerisation durch weitere Initiatorzugabe bei 40°C vervollständigt.

Es resultierte eine stippenfreie 51.8 %-ige Polymerdispersion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 210 nm. Der K-Wert (gemessen in Tetrahydrofuran, Lösung: klar) des Polymerharzes lag bei 68.2, die Glasstemperatur (DSC) betrug  $T_g = 37.6^\circ\text{C}$ .

#### Beispiel 2:

Herstellung einer wäßrigen Ethylen-Vinylacetat-Dispersion als Pfropfgrundlage (Weichphase):

Zunächst wurden 3 Dosierlösungen vorbereitet:

##### 1. Initiatorlösung:

0.7 Gew.Teile Kaliumpersulfat wurden in 20.1 Gew.Teilen Wasser gelöst.

##### 2. Zulauf 1:

87.5 Gew.Teile Vinylacetat wurden bereitgestellt.

##### 3. Zulauf 2:

2.40 Gew.Teile Di-Natrium-dihexylsulfosuccinat, 0.8 Gew.-Teile Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (Na-Salz), 0.75 Gew.Teile Acrylamid und 1.5 Gew.Teile Acrylsäure wurden in 32 Gew.Teilen Wasser gelöst.

In einem Druckautoklaven mit Innenthermometer wurden 0.25 Gew.Teile Vinylsulfonat, 0.46 Gew.Teile Di-Natrium-dihexylsulfosuccinat und 9.75 Gew.Teile Vinylacetat in 50.4 Gew.-Teilen Wasser vorgelegt und unter Rühren auf 75°C erwärmt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden 30 bar Ethylen aufgedrückt und 20 % der vorbereiteten Initiatorlösung innerhalb von 10 Minuten zudosiert und die Dosierrate der verbliebenen Initiatorlösung entsprechend einer Dosierzeit von etwa 7 Stunden angeglichen. Sofort nach dem Abklingen der ersten exothermen Reaktion (Saatlatexbildung) wurde die Monomer- (Zulauf 1) und Emulgatordosierung (Zulauf 2)



innerhalb von 6 Stunden eingefahren. Nach Dosierende der Monomer- und Emulgatorlösung wurde die Polymerisation durch weitere Initiatorzugabe bei 75°C vervollständigt.

Es resultierte eine stippenfreie 44.1 %-ige Polymerdispersion mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 280 nm und einem Ethylengehalt von ca. 15 %. Der K-Wert (gemessen in Tetrahydrofuran, Lösung: klar) des Polymerharzes lag bei 65.2, die Glasübergangstemperatur (DSC) betrug  $T_g = 14.9^\circ\text{C}$ .

### Beispiel 3:

Pfropfpolymerisation auf die Pfropfbasis aus Beispiel 1:

Zunächst wurden 3 Dosierlösungen vorbereitet:

#### 1. Initiatorlösung I:

0.14 Gew.Teile Kaliumpersulfat wurden in 7.2 Gew.Teilen Wasser gelöst.

#### 2. Initiatorlösung II:

0.05 Gew.Teile Na-Salz der Hydroxymethansulfinsäure (Brüggolite) wurden in 2.5 Gew.Teilen Wasser gelöst.

#### 3. Voremulsion:

9.75 Gew.Teile Styrol, 0.25 Gew.Teile Acrylsäure und 0.2 Gew.Teile Di-Natrium-dihexylsulfosuccinat wurden in 5 Gew.-Teilen Wasser emulgiert.

In einem Rührkessel mit Rückflußkühler, Rührer und Innenthermometer wurden 173.7 Gew.Teile der 51.8 %-igen Polyvinylacetat-Dispersion aus Beispiel 1 vorgelegt und auf 40°C erwärmt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden die drei vorbereiteten Dosierlösungen innerhalb von 2 Stunden zudosiert. Die Reaktion wurde durch einstündiges Rühren bei 40°C vervollständigt.

Es resultierte eine stippenfreie Dispersion mit einem Festgehalt von 50.1 Gew% und einer monomodalen Teilchengrößenverteilung, wobei die mittlere Teilchengröße ca. 210 nm betrug. Das teilchenförmige Pfropfpolymerisat war zweiphasig, die Glasübergangstemperaturen (DSC) lagen bei  $T_g = +37.2^\circ\text{C}$

und bei  $T_g = +101.8^\circ\text{C}$ , der K-Wert (gemessen in Tetrahydrofuran, Lösung: klar) betrug 66.3. Der Restmonomeranteil wurde zu 0.46 % und die MFT zu  $22^\circ\text{C}$  bestimmt.

#### Beispiel 4:

Pfropfpolymerisation auf die Pfropfbasis aus Beispiel 2:

In einem 3 l-Glaskolben mit Innenthermometer, Rückflußkühler und Rührer wurden 1070 g der Ethylen-Vinylacetat-Dispersion aus Beispiel 2, 61.6 g einer 35 %-igen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und 2.08 g Kaliumpersulfat vorgelegt und 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch auf  $65^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach Erreichen des Temperaturgleichgewichts wurden 1.65 g Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure (Brüggolit), gelöst in 108 ml Wasser, sowie eine Voremulsion bestehend aus 180 g Styrol, 2.88 g Aerosol MA und 125 ml Wasser über einen Zeitraum von 3 Stunden zudosiert. Die Reaktion wurde durch einstündiges Rühren bei  $65^\circ\text{C}$  vervollständigt.

Es resultierte eine Dispersion mit einem Festgehalt von 45.3 Gew% und einer monomodalen Teilchengrößenverteilung, wobei die mittlere Teilchengröße 302 nm betrug. Das teilchenförmige Pfropfpolymerisat war zweiphasig, die Glasübergangstemperaturen (DSC) lagen bei  $T_g = +15.2^\circ\text{C}$  und bei  $T_g = +102.3^\circ\text{C}$ , der K-Wert (gemessen in Tetrahydrofuran, Lösung: klar) betrug 57.6. Der Restmonomeranteil wurde zu 0.50 % bestimmt.

#### Beispiel 5:

Herstellung einer Mischung von Dispersionen zweiphasiger Pfropfcopolymerisate:

Die Dispersionen aus Beispiel 3 und Beispiel 4 wurden in einem Gewichtsverhältnis von 2 : 1 miteinander vermischt.

- 15 -

### Anwendungstechnische Prüfung:

#### Herstellung der Versteifungsmaterialien:

Die Dispersionen aus Beispiel 3, 4 und 5 wurden zur Versteifung von Polyester-Spinnvliesen mit einem Flächengewicht von 150 g/m<sup>2</sup> verwendet. Der Binderauftrag erfolgte mittels Vollbadimprägnierung und anschließendem Abquetschen im Foulard. Die Auftragsmenge betrug 350 bis 400 g/m<sup>2</sup> Binder trocken. Die Trocknung erfolgte über 5 Minuten bei 140°C in einem Matthis-Trockner.

#### Prüfverfahren:

Die Härte (Steifheit) der ausgerüsteten Spinnvliese wurde bei Raumtemperatur qualitativ mit den Noten 1 (= hohe Härte) bis Note 6 (= weicher Griff) bewertet.

Die thermische Siegelbarkeit (Wärmeaktivierung) der ausgerüsteten Spinnvliese wurde bei einer Werkzeugtemperatur von T = 60°C, 70°C, 80°C und 100°C geprüft. Dazu wurden die mit Ppropfpolymerisat ausgerüsteten Spinnvliese jeweils gegen ein rohes, unbehandeltes Spinnvlies auf einer Fläche von 1 x 4 cm<sup>2</sup> bei der entsprechenden Temperatur und 5 Sekunden lang unter einem Druck von 15 kp/cm gegeneinander gesiegelt. Die Siegelnahtfestigkeit der Verbunde wurde qualitativ nach folgendem Schema bewertet:

+++ = sehr hohe Schälnahtfestigkeit,  
++ = hohe Schälnahtfestigkeit,  
+ = geringe Schälnahtfestigkeit,  
0 = keine Haftung.

Zur Prüfung der Lösemittel-Aktivierung wurden die mit Ppropfpolymerisat ausgerüsteten Spinnvliese in Dichlormethan

- 16 -

(D) bzw. Formaldehyddimethylacetal (F) über eine Eintauchzeit von 0.5 Sekunden eingetaucht. Nach einer offenen Zeit von 1 Minute wurden die so vorbehandelten Spinnvliese mit rohem, unbehandeltem Spinnvlies auf einer Fläche von 1 x 4 cm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur und 5 Sekunden lang unter einem Druck von 15 kp/cm verklebt.

Die Siegelnahtfestigkeit wurde mit demselben Bewertungsschema wie bei der Wärmeaktivierung qualitativ beurteilt.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Beispiel	Siegeltemperaturen				Härte (Note)	Lösemittel	
	60°C	70°C	80°C	100°C		D	F
3	0	0	+	+++	1	++	++
4	+	+	++	+++	4	++	++
5	+	+	++	+++	1	++	++

## Patentansprüche

1. Verwendung von wäßrigen Dispersionen zweiphasiger Emulsions-Pfropfcopolymerisate als Wärme- und Lösungsmittel-aktivierbare Bindemittel für Versteifungsmaterialien in der Textil- und Lederindustrie, wobei das Pfropfcopolymerisat aus zwei Phasen besteht, deren Glasübergangstemperaturen  $T_g$  sich um mindestens  $30^\circ\text{C}$  unterscheiden und wobei die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der einen Phase über  $50^\circ\text{C}$  liegt.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Festgehalt von 30 bis 65 Gew% verwendet wird, wobei das Pfropfcopolymerisat zusammengesetzt ist aus einer Weichphase mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-10$  bis  $+50^\circ\text{C}$  und einer Hartphase mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $\geq 60^\circ\text{C}$  und die Differenz der  $T_g$ -Werte mindestens  $30^\circ\text{C}$  beträgt, und die Weichphase Monomereinheiten enthält aus der Gruppe Methylacrylat, Ethylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Isopropenylacetat, Vinyl Laurat, VeoVa9<sup>R</sup>, VeoVa10<sup>R</sup>, Ethylen, Propylen, 1,3-Butadien und die Hartphase Monomereinheiten enthält aus der Gruppe Methylmethacrylat, Styrol, Diisopropylfumarat, Vinylchlorid.
3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel eine wäßrige Polymerdispersion mit einem Festgehalt von 45 bis 65 Gew% verwendet wird, wobei das Pfropfcopolymerisat eine Weichphase mit einer  $T_g$  von  $+10$  bis  $+45^\circ\text{C}$  und eine Hartphase mit einer  $T_g$  von  $\geq 70^\circ\text{C}$  enthält und die Differenz der  $T_g$ -Werte von Weichphase und Hartphase mindestens  $30^\circ\text{C}$  beträgt und die Weichphase

- 18 -

Vinylacetathomopolymerisat, Vinylacetat/Ethylen-Copolymerisat mit einem Vinylacetat-Gehalt von 60 bis 90 Gew% oder n-Butylacrylatpolymerisat enthält und als Hartphase Styrol, Vinylchlorid und/oder Methylmethacrylat auf die Weichphase aufgepfropft sind.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Weichphase zu Hartphase von 95 : 5 bis 50 : 50 beträgt.
5. Verwendung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Dispersionen der zweiphasigen Emulsions-Pfropfcopolymerisate allein oder als Mischung von zwei oder mehreren wäßrigen Dispersionen von zweiphasigen Emulsions-Pfropfcopolymerisaten unterschiedlicher Zusammensetzung als Bindemittel verwendet werden.
6. Verwendung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel für die Herstellung von Versteifungsmaterialien, welche als Schuhkappen bei der Herstellung von Schuhen eingesetzt werden, verwendet wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCT/EP 94/03721A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 D06N3/04 A43B23/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 D06N A43B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 358 007 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 14 March 1990 see abstract; table 1 see page 2, line 35 - line 54 see page 3, line 42 - line 44 see page 4, line 43 - line 45 ---	1-5
X	FR,A,2 355 038 (ROHM AND HAAS COMPANY) 13 January 1978 see page 1, line 8 - line 27; claims see page 3, line 24 - page 8, line 32 see page 15, line 16 - line 20 see page 16, line 10 - line 18 ---	1,4,5
A	---	6
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 1995

Date of mailing of the international search report

22.02.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

PAMIES OLLE, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03721

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 009 258 (ROHM AND HAAS COMPANY) 2 April 1980 see page 3, line 23 - page 8, line 9; claims see page 14, line 14 - line 22 ---	1,4,5
X	DATABASE WPI Week 9249, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-403216 (49) & JP,A,4 300 365 (KANEBO NSC KK) 23 October 1992 see abstract ---	1,4
A	---	2
P,X	EP,A,0 600 478 (WACKER-CHEMIE GMBH) 8 June 1994 see page 2, line 1 - line 4; claims 7,8; examples 2,3 see page 4, line 46 - line 57 ---	1,4,5
A	DATABASE WPI Week 7948, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-86995B (48) & JP,A,54 137 031 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 24 October 1979 see abstract -----	1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/03721

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0358007	14-03-90	US-A- 4942086	17-07-90
		CA-A- 1332544	18-10-94
		JP-A- 2099656	11-04-90
-----			
FR-A-2355038	13-01-78	US-A- 4107120	15-08-78
		AU-B- 511706	04-09-80
		AU-A- 2617077	21-12-78
		BE-A- 855743	16-12-77
		CA-A- 1112387	10-11-81
		DE-A- 2726806	29-12-77
		GB-A- 1583671	28-01-81
		JP-A- 53002590	11-01-78
		JP-B- 55046645	25-11-80
		NL-A- 7706667	20-12-77
		SE-A- 7707021	18-12-77
		US-A- 4181769	01-01-80
-----			
EP-A-0009258	02-04-80	US-A- 4277384	07-07-81
		AU-B- 530459	14-07-83
		AU-A- 5109079	03-04-80
		CA-A- 1149532	05-07-83
		JP-A- 55045897	31-03-80
		US-A- 4351875	28-09-82
-----			
EP-A-0600478	08-06-94	DE-A- 4240744	09-06-94
		CA-A- 2110673	08-06-94
		CN-A- 1087646	08-06-94
		JP-A- 6206950	26-07-94
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03721

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 D06N3/04 A43B23/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D06N A43B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 358 007 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 14. März 1990 siehe Zusammenfassung; Tabelle 1 siehe Seite 2, Zeile 35 - Zeile 54 siehe Seite 3, Zeile 42 - Zeile 44 siehe Seite 4, Zeile 43 - Zeile 45 ---	1-5
X	FR,A,2 355 038 (ROHM AND HAAS COMPANY) 13. Januar 1978 siehe Seite 1, Zeile 8 - Zeile 27; Ansprüche siehe Seite 3, Zeile 24 - Seite 8, Zeile 32 siehe Seite 15, Zeile 16 - Zeile 20 siehe Seite 16, Zeile 10 - Zeile 18 ---	1,4,5
A	---	6
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 1995

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22.02.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

PAMIES OLLE, S

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03721

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 009 258 (ROHM AND HAAS COMPANY) 2. April 1980 siehe Seite 3, Zeile 23 - Seite 8, Zeile 9; Ansprüche siehe Seite 14, Zeile 14 - Zeile 22 ---	1,4,5
X	DATABASE WPI Week 9249, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-403216 (49) & JP,A,4 300 365 (KANEBO NSC KK) 23. Oktober 1992 siehe Zusammenfassung ---	1,4
A	---	2
P,X	EP,A,0 600 478 (WACKER-CHEMIE GMBH) 8. Juni 1994 siehe Seite 2, Zeile 1 - Zeile 4; Ansprüche 7,8; Beispiele 2,3 siehe Seite 4, Zeile 46 - Zeile 57 ---	1,4,5
A	DATABASE WPI Week 7948, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 79-86995B (48) & JP,A,54 137 031 (MITSUI TOATSU CHEM INC) 24. Oktober 1979 siehe Zusammenfassung -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03721

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0358007	14-03-90	US-A- 4942086	17-07-90
		CA-A- 1332544	18-10-94
		JP-A- 2099656	11-04-90
FR-A-2355038	13-01-78	US-A- 4107120	15-08-78
		AU-B- 511706	04-09-80
		AU-A- 2617077	21-12-78
		BE-A- 855743	16-12-77
		CA-A- 1112387	10-11-81
		DE-A- 2726806	29-12-77
		GB-A- 1583671	28-01-81
		JP-A- 53002590	11-01-78
		JP-B- 55046645	25-11-80
		NL-A- 7706667	20-12-77
		SE-A- 7707021	18-12-77
		US-A- 4181769	01-01-80
EP-A-0009258	02-04-80	US-A- 4277384	07-07-81
		AU-B- 530459	14-07-83
		AU-A- 5109079	03-04-80
		CA-A- 1149532	05-07-83
		JP-A- 55045897	31-03-80
		US-A- 4351875	28-09-82
EP-A-0600478	08-06-94	DE-A- 4240744	09-06-94
		CA-A- 2110673	08-06-94
		CN-A- 1087646	08-06-94
		JP-A- 6206950	26-07-94